

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240867**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432997**

(22) Data zgłoszenia: **21.02.2020**

(51) Int.Cl.

C22B 1/245 (2006.01)

C22B 1/248 (2006.01)

C21C 5/52 (2006.01)

(54) **Kompozyt samoredukujący do wytopu stali w łukowym piecu stalowniczym
oraz jego zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

23.08.2021 BUP 21/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

20.06.2022 WUP 25/22

(73) Uprawniony z patentu:

COGNOR SPÓŁKA AKCYJNA, Poraj, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KRYSTIAN GUNIA, Gliwice, PL

MARIAN RACHWALSKI, Gliwice, PL

PAWEŁ GÓRNY, Pyskowice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Maciej Czarnik

PL 240867 B1

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy kompozytu samoredukującego do wytopu stali w łukowym piecu stalowniczym i jego zastosowania do wytopu stali w łukowym piecu stalowniczym. Wynalazek znajduje zastosowanie w dziedzinie metalurgii.

Znane są w stanie techniki technologie zawracania tlenkowych odpadów żelazonośnych do pieca stalowniczego celem odzysku zawartego w nich żelaza. Odpady te pełnią rolę częściowego substytutu złomu. Stosowane są różne rozwiązania, w których generalnie tlenki żelaza są redukowane za pomocą węgla.

Na przykład z patentu europejskiego nr EP3091092B1 znany jest sposób wytwarzania stali w piecu łukowym, który obejmuje następujące etapy: regeneracja przestrzeni użytkowej pieca, załadunek materiałem wsadowym, który składa się ze złomu i zbrylonego materiału węglowo-tlenkowego i ewentualnie późniejszy załadunek materiałem wsadowym, późniejsze umieszczenie i wymiana elektrod, doprowadzenie prądu elektrycznego, paliwa, środka nawęglającego, proszków i gazowego tlenu, stopienie materiału wsadowego, podgrzanie metalu i odwęglanie kąpeli metalowej, odlewanie metalu i spuszczenie żużla z pieca. Według wynalazku część materiału węglowo-tlenkowego w ilości 10–90% stosowanej całkowitej ilości materiału tlenkowo-węglowego na roztopiony materiał, jednorazowo, razem ze złomem jest wprowadzana z pierwszym wsadem metalowego materiału wsadowego przed rozpoczęciem stapiania. Pozostała ilość materiału węglowo-tlenkowego jest doprowadzana do stopionego materiału wsadowego z właściwą wartością zasilania 0,5–10 kg/ min. na 1 MVA mocy transformatora pieca łukowego w przebiegu procesu stapiania stali. Wybiera się przy tym wielkość ziarna poszczególnych elementów materiału węglowo-tlenkowego z zakresu od 5 do 80 mm.

Cechą opisanych powyżej samoredukujących żelazonośnych materiałów bazujących na tlenkach żelaza i węgla jest między innymi ujemny bilans energetyczny. Redukcja żelaza węglem jest endotermiczna. W praktyce, przy wprowadzaniu do pieca większej masy wspomnianych materiałów prowadzi to do powstania wychłodzonych stref w piecu. W konsekwencji materiały te wolno się nagrzewają, trudno się redukują i późno topią (lub w ogóle się nie topią). W efekcie powoduje to zwiększenie zużycia energii i czasu wytopu oraz niski uzysk żelaza z tlenkowego odpadu. Przekłada się to na spadek wydajności i wzrost kosztów produkcji.

Ze stanu techniki znana jest także publikacja M. Rachwalski et al. (*Hutnik Wiadomości Hutnicze*, nr 11, 2019 s. 337–343), w której opisany jest proces wytopu stali z dodawaniem kompozytu zawierającego glin metaliczny w postaci zgarów, jednak wciąż poszukuje się bardziej efektywnego rozwiązania pod względem energetycznym.

Celem wynalazku było opracowanie metody prowadzenia wytopu stali o obniżonej energochłonności i z użyciem substratów odpadowych, w tym opracowanie składu kompozytu samoredukującego do tego procesu. Podczas prowadzonych badań nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie w kompozycie metalicznego glinu w postaci wiórów żeliwno-aluminiowych wywołuje w kompozycie egzotermiczne reakcje aluminotermiczne w stopniu zapewniającym co najmniej zerowy bilans energetyczny. W ujawnionym w zgłoszeniu kompozycie glin pochodzi z materiału odpadowego w postaci wiórów aluminiowo-żeliwnych, co istotnie obniża koszty kompozytu. Odpad ten powstaje podczas obróbki skrawaniem korpusów i głowic silników spalinowych, przy czym postać tego odpadu utrudnia separację dwóch głównych pierwiastków (żelazo i glin), które się w nim znajdują. Zastosowanie tego odpadu w samoredukującym kompozycie sprawia że oba składniki są w pełni wykorzystane. Żelazo przechodzi do stali, a glin redukuje tlenki żelaza i jest źródłem ciepła dzięki reakcji aluminotermicznej.

Inhibitorem gwałtownej reakcji aluminotermicznej jest węgiel, dzięki któremu przebiega równocześnie endotermiczna reakcja redukcji tlenków żelaza. Kompozyt zawierający tlenkowy odpad żelazonośny, nośnik węgla oraz odpadowy nośnik aluminium metalicznego podany do pieca w odpowiednim momencie i w odpowiednich proporcjach wagowych ulega szybkiej redukcji, nawet gdy jest podawany w większej porcji powodującej powstawanie jego dużych skupisk w piecu. Źródłem ciepła jest reakcja aluminotermiczna uzupełniana jedynie w niewielkim stopniu ciepłem pochodzącym z kąpeli stalowej. Ogranicza to w istotny sposób potrzebę transferu ciepła do wnętrza skupiska kompozytu i pozwala na stosowanie go w formie wielkogabarytowej, co znacząco obniża koszty jego przygotowania. Możliwe jest jednak stosowanie brykietowanego kompozytu jeżeli warunki logistyczne tego wymagają.

Przedmiotem wynalazku jest zatem kompozyt samoredukcyjny do wytopu stali w łukowym piecu stalowniczym, charakteryzujący się tym, że zawiera wagowo: 50–60% tlenkowego odpadu żelazonośnego w postaci zendry o zawartości żelaza co najmniej 70%, 12–18% nośnika węgla o zawartości

węgla co najmniej 85%, zwłaszcza w postaci drobnego węgla, 28–32% nośnika glinu metalicznego w postaci wiórów aluminiowo-żeliwnych o zawartości glinu 45–55% i żelaza 35–40%.

Korzystnie, kompozyt samoredukujący zawiera 55% tlenkowego odpadu żelazonośnego w postaci zendry o zawartości żelaza 72%, 15% nośnika węgla o zawartości węgla 95%, oraz 30% nośnika glinu metalicznego w postaci wiórów o zawartości glinu metalicznego 50%.

Równie korzystnie, gdy uziarnienie węgla w kompozycie samoredukującym według wynalazku jest mniejsze od 5 mm.

W innym aspekcie zgłoszenie patentowe dotyczy zastosowania kompozytu według wynalazku do wytopu stali w piecu łukowym, poprzez wprowadzenie wspomnianego kompozytu z pierwszym wsadem metalowego materiału wsadowego do środkowej strefy pieca, graniczącej z łukami elektrycznymi, gdzie znajduje się jeziorko ciekłej stali, przy czym ilość wprowadzonego kompozytu jest nie większa niż 14% masy wprowadzanego następnie wsadu żelazonośnego.

Korzystnie, gdy kompozyt zastosowany do wytopu stali ma postać pojemnika wielkogabarytowego z blachy lub brykietów.

Równie korzystnie, gdy w sposobie wytopu stali według wynalazku, pojemnik wielkogabarytowy zaopatrzony jest w co najmniej jeden otwór odprowadzania gazów i pary wodnej.

Wytop prowadzono w elektrycznym piecu łukowym EAF pracującym na stałym wsadzie metalicznym. Średnia masa spuszczonej stali w tym piecu wynosi około 67 Mg na jeden wytop. Uzyskanie takiej masy spustu wymaga wsadu metalicznego o średniej masie około 75 Mg. Jako materiał żelazonośny zastosowano złom o różnych klasach jakościowych. Oprócz złomu do wsadu dodano się materiały żużłotwórcze np. wapno palone i wapno dolomitowe, nawęglacze tj. węgiel o kawałkowatości poniżej 70 mm i węgiel spieniacz o kawałkowatości do 5 mm, oraz kompozyt żelazonośny w ilości 3 Mg, tj. ok. 4% masy wsadu. Wsad do pieca podano w 3 koszach wsadowych.

Przy zastosowaniu kompozytu do wytopu stali, pojemniki wielkogabarytowe w kształcie blaszanych beczek, wyposażonych w kilkanaście otworów usytuowanych dowolnie na ścianie bocznej, umieszczone są w dolnej części pierwszego kosza, co powoduje zanurzenie go w jeziorku ciekłego metalu z poprzedniego wytopu (kałuża, piętko) poprzez grawitacyjne oddziaływanie znajdującego się nad nim złomu. Taki sposób podawania gwarantuje wysoką skuteczność zanurzenia beczek w ciekłym metalu pozostawionym na trzonie pieca po spuszczeniu poprzedniego wytopu w ilości około 10% masy spustu. Zanurzenie w ciekłym metalu pojemnika wielkogabarytowego w kształcie beczki z kompozytem inicjuje reakcję aluminotermiczną i stwarza warunki do redukcji tlenków żelaza.

Priorytetem procesu elektrycznego jest roztopienie wsadu, redukcja żelaza z kompozytu, odfosforowanie kąpieli i uzyskanie temperatury kąpieli gwarantującej bezpieczny spust. Podstawowym źródłem energii dostarczanej do pieca jest energia elektryczna przemieniana w energię cieplną. Poza wymienionym wyżej źródłem energii, wsad w piecu łukowym EAF podgrzewa się również energią chemiczną, która powstaje w efekcie utleniania się składników wsadu lub spalania wprowadzanego do pieca gazu oraz węgla. Są to reakcje silnie egzotermiczne, które intensywnie podgrzewają wsad. Przy opracowywaniu składu kompozytu brano pod uwagę wszystkie wymienione źródła ciepła, tak aby otrzymać optymalny jego skład pod względem bilansu cieplnego wytopu i pod kątem osiągnięcia optymalnego zużycia energii.

W przypadku stosowania kompozytu kolejnym źródłem ciepła jest reakcja aluminotermiczna. Kompozyt żelazonośny składa się z mieszaniny tlenkowego odpadu żelazonośnego, surowca węglonośnego i odpadu zawierającego aluminium. Z punktu widzenia samoredukujących kompozytów żelazonośnych najistotniejsze są parametry wiórów aluminiowo-żeliwnych. Zgorzelina żelaza jako odpad własny ma parametry wynikowe i do nich należy dostosować pozostałe surowce to jest wióry i nawęglacz. Pożądane parametry nawęglacza sprowadzają się głównie do minimalnej dopuszczalnej zawartości węgla i granicznej zawartości siarki. Wymagania w stosunku do wiórów aluminiowo-żeliwnych powinny uwzględniać uwarunkowania technologiczne związane z jakością wytwarzanej stali oraz parametry dostępnych na rynku materiałów.

Przykład 1

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładzie realizacji nie ograniczającym jego zakresu. Przeprowadzono szereg wytopów porównawczych w piecu elektrycznym łukowym EAF typu 60/72 EBT5.2/4.8 z użyciem różnej zawartości żelaza w mieszance złomowej stanowiącej tlenkowy odpad żelazonośny, z różną zawartością węgla oraz z różnym składem kompozytu samoredukującego. We wszystkich przeprowadzonych próbach zawartość żelaza wynosiła ok. 50%. Próby były prowadzone z nośnikiem węgla o jednym uziarnieniu w zakresie do 4 mm. Uzyskane wyniki ujęto w tabeli 1.

Tabela 1

Nr próby	Tlenkowy odpad żelazonośny	Nośniki węgla / czystość	Nośnik glinu / aluminium	Zawartość żelaza	Zużyta energia
1	70% wag. o zawartości Fe całkowitej nie mniej niż 70%	20% wag. o zawartości C nie mniej niż 85%	10% wag. zgarów z ok. 50% zawartością Al metalicznego	ok. 49%	362,98 kWh / tonę stali
2	70% wag. o zawartości Fe całkowitej nie mniej niż 70%	15% wag. o zawartości C nie mniej niż 85%	15% wag. zgarów z ok. 50% zawartością Al metalicznego	ok. 49%	360,49 kWh / tonę stali
3	70% wag. o zawartości Fe całkowitej nie mniej niż 70%	20% wag. o zawartości C nie mniej niż 85%	10% wag. glinu z ok. 95% zawartością Al metalicznego	ok. 49%	352,58 kWh / tonę stali
4	70% wag. o zawartości Fe całkowitej nie mniej niż 70%	14% wag. o zawartości C nie mniej niż 85%	6% wag. zgarów z ok. 50% zawartością Al metalicznego i 10,0% węgla krzemowego (SiC)	ok. 49%	364,62 kWh / tonę stali
5	70% wag. o zawartości Fe całkowitej nie mniej niż 70%	12% wag. o zawartości C nie mniej niż 85%	3% wag. zgarów z ok. 50% zawartością Al metalicznego i 15% węgla krzemowego (SiC)	ok. 49%	367,8 kWh / tonę stali
6	55% wag. o zawartości Fe całkowitej nie mniej niż 70%	15% wag. o zawartości C nie mniej niż 85%	30% wag. wiórów z ok. 50% zawartością Al metalicznego i 40% Fe całkowitej.	ok. 50%	348,38 kWh / tonę stali

Kompozyt samoredukujący według wynalazku (próba 6) składał się z 55% tlenkowego odpadu żelazonośnego w postaci zendry o zawartości żelaza nie mniej 70%, 15% nośnika węgla o zawartości węgla nie mniej niż 85%, oraz 30% nośnika glinu metalicznego w postaci wiórów o zawartości Al metalicznego 50%.

W wyniku przeprowadzonych testów nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie wiórów aluminium-żelaznych (próba nr 6) w roli nośnika glinu daje nie tylko zdecydowanie lepszy efekt energetyczny niż stosowanie zgarów aluminium, ale również lepszy wynik niż przy zastosowaniu czystego (95%) aluminium metalicznego, przy porównywalnej zawartości żelaza w kompozycie. Próby z SiC wykonywano celem zastąpienia aluminium alternatywnym reduktorem metalotermicznym czyli krzemem, ale okazało się to mało efektywne energetycznie.

Przykład 2

Zastosowanie kompozytu samoredukującego do wytopu stali w piecu łukowym polegało na wprowadzeniu kompozytu z pierwszym wsadem metalowego materiału wsadowego do środowiska strefy pieca, graniczącej z łukami elektrycznymi, gdzie znajduje się jezioro ciekłej stali, przy czym ilość wprowadzonego kompozytu wynosiła 14% masy wprowadzanego następnie wsadu żelazonośnego. Kompozyt wprowadzano do wytopu w postaci pojemnika wielkogabarytowego z blachy lub brykietów, przy czym pojemnik wielkogabarytowy był zaopatrzony w otwór odprowadzania gazów i pary wodnej. Przy wytopie pojemnik wielkogabarytowy umieszczony był w dolnej części pierwszego kosza.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozyt samoredukujący do wytopu stali w łukowym piecu stalowniczym, **znamienny tym**, że zawiera wagowo: 50–60% tlenkowego odpadu żelazonośnego w postaci zendry o zawartości żelaza co najmniej 70%, 12–18% nośnika węgla o zawartości węgla co najmniej 85%, zwłaszcza w postaci węgla drobnego, oraz 28–32% nośnika glinu metalicznego w postaci wiórów aluminiowo-żeliwnych o zawartości glinu 45–55% i żelaza 35–40%.
2. Kompozyt samoredukujący według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 55% tlenkowego odpadu żelazonośnego w postaci zendry o zawartości żelaza 72%, 15% nośnika węgla o zawartości węgla 95%, oraz 30% nośnika glinu metalicznego w postaci wiórów o zawartości glinu metalicznego 50%.
3. Kompozyt samoredukujący według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że uziarnienie węgla jest mniejsze od 5 mm.
4. Zastosowanie kompozytu określonego w zastrzeżeniach 1–3 do wytopu stali w piecu łukowym, poprzez wprowadzenie kompozytu z pierwszym wsadem metalowego materiału wsadowego do środkowej strefy pieca, graniczącej z łukami elektrycznymi, gdzie znajduje się jeziorko ciekłej stali, przy czym ilość wprowadzonego kompozytu jest nie większa niż 14% masy wprowadzanego następnie wsadu żelazonośnego.
5. Zastosowanie kompozytu według zastrz. 4, **znamiennie tym**, że kompozyt ma postać pojemnika wielkogabarytowego z blachy lub brykietów.
6. Zastosowanie kompozytu według zastrz. 5, **znamiennie tym**, że pojemnik wielkogabarytowy zaopatrzony jest w co najmniej jeden otwór odprowadzania gazów i pary wodnej.
7. Zastosowanie kompozytu według zastrz. 6, **znamienny tym**, że pojemnik wielkogabarytowy umieszczony jest w dolnej części pierwszego kosza.